

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—97227

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 B 01 D 53/34 1 1 8 6374—4D
 // C 07 D 233/34 7242—4C
 239/10 6670—4C
 243/04 7431—4C
 245/02 7431—4C

⑭ 公開 昭和55年(1980)7月24日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 障害アミンガス処理溶液から環状尿素を選択的に除去する方法

⑯ 特 願 昭54—167452

⑰ 出 願 昭54(1979)12月22日

優先権主張 ⑱ 1978年12月12日 ⑲ 米国(US)
 ⑳ 972500

㉑ 発 明 者 ジョフリ・アール・セイ
 アメリカ合衆国ルイジアナ州バ
 トン・レージュ・トール・ティ
 ンバーズ・ロード3020

㉒ 発 明 者 ジェームズ・アール・ヘイズ
 アメリカ合衆国ルイジアナ州バ
 トン・レージュ・シヤトー・ド
 ライブ9878

㉓ 出 願 人 エクソン・リサーチ・アンド・
 エンジニアリング・カンパニー
 アメリカ合衆国ニュー・ジャ
 ー州フローラム・パーク・パ
 ーク・アダニュー200

㉔ 代 理 人 弁理士 山崎行造 外1名
 最終頁に続く

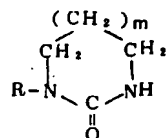
明 細 書

1. 発明の名称

障害アミンガス処理溶液から環状尿素を選
 択的に除去する方法

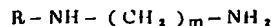
2. 特許請求の範囲

(1)(a) Rを4—20個の炭素原子を有する第2ま
 たは第3アルキルまたはシクロアルキル炭化
 水素mを0—3とするととき化学式:



を有する環状尿素反応生成物をつくるように
 高温高圧において酸性混合ガスを、吸収帯域
 において、塩基性アルカリ塩、すなわち重炭
 酸、炭酸、水酸化、ホウ酸、リン酸アルカリ

金属およびこれらの混合物から選んだ金属水
 酸化物およびRを4—20個の炭素原子を持
 つ第2または第3アルキルまたはシクロアル
 キル炭化水素、mを2—5とする一般式:



を有する少くとも1つの立体障害アミンを含
 む前記塩基性塩用活性剤を含む水溶液と接触
 させ、

(b) 前記酸性ガスの豊富な水溶液を再生帯域に
 通して水蒸気に接触させてそれから酸性ガス
 不純物を除去し、

(c) 前記再生帯域から出てくる希薄溶液の一部
 を82—27(180—80°F)に冷却して前記
 希薄溶液から前記環状尿素を選択的に沈殿さ
 せ、

(d) 前記沈殿した環状尿素を含む希薄溶液を分
 離帯域に通して前記希薄溶液から環状尿素の

少くとも一部を除去すること

とを含む、環状尿素反応副生成物を選択的に除去する酸性ガス洗気法。

(2) 特許請求の範囲第1項に記載の方法であつて、前記立体障害アミンはN-アルキルアルキレンジアミン、好ましくはシクロヘキシル-1,3-プロパンジアミンであることを特徴とする方法。

(3) 特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法であつて、前記再生帯域から出てくる希薄溶液は54-71℃(130-160°F)に冷却することを特徴とする方法。

(4) 特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法において、前記再生帯域から出てくる希薄溶液を32-49℃(90-120°F)まで冷却することを特徴とする方法。

(5) 特許請求の範囲第1-4項のいずれかに記載の方法において、前記希薄溶液を多孔性フィル

- 3 -

び液体をアミン溶液とともに処理してこれらの酸性ガスを除去することは周知である。アミンは通常吸収塔内においてアミンを含む水溶液として酸性ガスおよび液体と接触する。アミン水溶液は酸性液体と逆流的に接触する。

公知の酸性洗気法は一般に3つの範疇に分類される。

第1の範疇は一般に水性アミン法と呼ばれ、吸収の間に比較的大量のアミン溶液を用いる。この型の方法はCO₂のような酸性ガスのほとんど完全な除去が必要なアンモニア生産用H₂の製造にしばしば用いられる。これはまたCO₂のような酸性ガスが他の酸性ガスとともに発生するときやCO₂と他のガスの分圧が低いときにも用いられる。

第2の範疇は一般に水性の塩基性洗気法または熱カリ^{*}(hot potash)法と呼ばれる。この型の方法においては少量のアミンが洗気溶液に用いら

特開昭55-97227(2)

るまたは活性炭床を含む分離媒質を通して前記環状尿素を除去することを特徴とする方法。

(6) 特許請求の範囲第5項に記載の方法において、前記フィルタの両側の圧力降下が約25 psiに達するまでフィルタ上の前記環状尿素の蓄積を監視し、約25 psiに達したとき前記フィルタを取り除いて別のフィルタに代えることを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は吸収系と再生系とを含むアミンガス処理法において環状尿素反応生成物を除去する方法に関する。とくに本発明は供給ガス洗気法においてできる環状尿素分解生成物の選択的洗気および揮過に関する。

CO₂、H₂S、SO₂、SO₃、CS₂、HCN、COS および酸素、およびC₁-C₄炭化水素のイオウ誘導体を含む酸性ガスを含む混合物のようなガスおよ

- 4 -

れる水性塩基用活性剤として含まれる。この型の方法はCO₂のような酸性ガスの大部分の除去が必要なときに一般に用いられる。この方法はまたCO₂と供給ガスの圧力が高いときに用いられる。この方法においては炭酸カリウム水溶液をアミン活性剤として用いると有用な結果が得られる。

第3の範疇は一般に非水性溶媒法と呼ばれる。この方法においては水は洗気溶液の主要成分ではなく、アミンは溶媒を含む液相に溶解される。この方法においてはアミンが50%まで液相に溶解される。この型の方法はCO₂の分圧がきわめて高く、しかも(または)COS、CH₃SH、CS₂のような多くの酸性ガスがある特殊な場合に用いられる。

本発明は上記の第2範疇の酸性洗気法、すなわち障害アミンを用いる水性塩基洗気法または“熱カリ”法の実施の際の副産物として生成される環状尿素分解生成物の選択的分離法に関する。

- 6 -

CO₂のような酸性ガスを除去する多くの工業方法においては、酸性ガスを吸収する吸収帯域と、これらの酸性ガスを通常蒸気ストリッピングによつて放散または脱着する再生帯域との間を連続的に循環させるアミン及び炭酸カリウムのような再生可能な水性アルカリ洗気溶液が用いられる。これらの酸性洗気法に対する投下資本は一般に吸収塔および再生塔の規模、ストリッピング蒸気を発生させるリボイラの大きさ、および適正な水のバランスを維持するために使用したストリッピング蒸気を凝結させて系にもどす凝結器の大きさによつて決まる。この洗気施設の運転費は一般に所定量の酸性ガスの除去に必要な熱量、たとえば時によつて単位重量の使用蒸気に対して除去された酸性ガスの単位体積で表わされる熱効率に關係する。運転費の低減手段は吸収系または既存の装置を用いた酸性ガス洗気法においてもつと効率的に作用

- 7 -

N-アルキルアルキレンジアミンを“熱ルツボ”(hot pot)法における立体障害アミン活性剤として用いると有利である。“熱ルツボ”法における活性剤として用いるのが好ましい立体障害アミンはN-シクロヘキシル-1,3-プロパンジアミンである。アミノ酸の存在下のこのアミンは吸収および放散条件下に十分水溶性で単一相を維持するとともにきわめて高い吸収能力を持つ。

N-シクロヘキシル-1,3-プロパンジアミンは“熱ルツボ”処理法における活性剤としてすぐれた結果を得ることがわかつたが、1つの欠点を有している。それは、酸処理ガスがCO₂を豊富に含み、またH₂Sも含むとき、環状尿素ができることである。環状尿素はCO₂除去率に悪影響を与えるので取り除き、新しいN-シクロヘキシル-1,3-プロパンジアミンと代えなければならない。障害アミンの生成率は処理経済に対してほとんど

特開昭55-97227(3)

する化学吸収剤の組み合わせの使用に焦点を合わせられた。

米特許第4,112,050号、第4,112,051号、および第4,112,052号に上記3つの範疇のすべてにおいて立体障害アミンが酸性ガス洗気法の効率と循環作業能力を思いがけなく改善することが示されている。米特許第4,112,050号の立体障害アミン活性化“熱カリ”CO₂含有酸性ガス洗気法は同様の方法においてジエタノールアミンまたは1,6-ヘキサンジアミンをアミン活性剤として用いた場合よりもはるかに大きな循環作業能力を有することができる。立体障害アミンの循環能力の増大はそれらのカルバミン酸塩の不安定性によるものと考えられる。この点に關して立体障害アミンは第3アミンに似ている。第3アミンは吸収および放散率が低いので、商業的規模では二酸化炭素含有酸性ガスの洗気には用いられない。

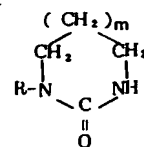
- 8 -

影響を与えないが、酸性ガス除去能力を維持するために生成環状尿素は選択的に除去しなければならない。

本発明はH₂Sの存在下にCO₂の豊富な条件において環状尿素をつくりやすい障害アミンを用いる“熱ルツボ”アミン活性化ガス処理法の改良である。本発明は循環溶液から環状尿素を選択的に除去して酸性ガス除去能力の減退を防止する方法である。

本発明によれば

(a) Rを4-20個の炭素原子を有する第2または第3アルキルまたはシクロアルキル炭化水素、mを0-3とするとき式：

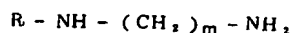


- 10 -

- 9 -

を有する環状尿素分解生成物をつくり、後記水溶液の1ガロンにつき1-10 SCFの酸性ガスを添加することができるように高温高压において酸性ガス混合物を、吸収帯域において、重炭酸、炭酸、水酸化、ホウ酸、リン酸アルカリ金属およびそれらの混合物から選んだ塩基性アルカリ塩または金属水酸化物でできたアルカリ性物質およびRを4-20個の炭素原子を持つ第2または第3アルキルまたはシクロアルキル炭化水素、mを2-5とすると

一般式：



を持つ少くとも1つの立体障害アミンを含む前記アルカリ性塩用の活性剤を含む、逆流しているのが好ましい水溶液と接触させることと、

(b) 前記ステップ(a)でできた酸性ガスに富んだ水溶液を93-121°C(200-250°F)の温度、

-11-

で監視し、約25 psiに達したとき前記フィルタを除いて新しいフィルタをそれに代えることと、

(f) 前記除いたフィルタを93-116°C(200-240°F)の温度の熱湯で洗浄することを含む。

分解生成物は主として豊富な条件ででき、溶液内にだんだんたまって循環溶液の酸性ガス除去能力を低下させる。たまたま、障害アミン溶液の高い酸性ガス除去率を維持するために環状尿素分解生成物を除去することが必要になる。これは本発明では54-71°C(130-160°F)に冷却した希薄溶液から層流をつくって炭素床またはフィルタ媒質上に流して行なう。

環状尿素物質は K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 KHS 、立体障害アミン、およびアミノ酸を含む循環溶液中では予期しない溶解性を持つことがわかった。障害アミンと似た或る物理的性質を持つ環状尿素は溶液

-13-

特開昭55-97227(4)

1-15 psigの圧力の再生帯域に通過して好ましくは逆流で水蒸気と接触させてそれから酸性ガス不純物を除去することと、

(c) 前記再生帯域から出てくる希薄溶液の一部を27-82°C(80-180°F)に冷却して前記希薄溶液から前記環状尿素分解生成物を選択的に沈殿させることと、

(d) 前記沈殿した環状尿素分解生成物を含む希薄溶液を分離帯域に通過して前記希薄溶液から前記環状尿素分解生成物の少くとも一部を除去することを含む、酸性ガス除去の間に副産物としてできる環状尿素反応生成物を選択的に分離する酸性ガス洗気法が得られる。

本発明の好ましい実施例によれば、さらに

(e) 前記分離帯域における、好ましくはフィルタ媒質上の前記分解生成物の蓄積を、前記フィルタ媒質の両側の圧力降下が約25 psiに達するま

-12-

を93°C(200°F)から約80-27°C(180-80°F)に冷却すると思いがけなく選択的に生成することがわかった。所望の特定の温度は溶液中の K_2CO_3 の濃度に基づいて選ぶことができる。これに関連して種々の K_2CO_3 濃度に対する典型的な作用温度範囲は第2図に示す。

30重量%の K_2CO_3 を含み71-54°C(160-130°F)に冷却した洗気溶液からは他の成分はほとんどまたは全然出てこない。この30重量%の K_2CO_3 溶液を38°C(100°F)以下に冷却すると $KHCO_3$ も沈殿してこの方法は選択的でなくなる。同様に25重量%の K_2CO_3 を含み27-60°C(80-140°F)に冷却した溶液からは環状尿素だけが沈殿する。

本発明は環状尿素が選択的に沈殿して溶液中の他の多くの成分の何れも除去することなく除去される温度範囲を示す。

-14-

洗気法によつてガス混合物から除去する酸性成分は CO_2 だけかまたは H_2S 、 SO_2 、 CS_2 、 HCN 、 COS 、酸素、および C_1-C_4 炭化水素のイオウ誘導体との組み合わせのグループから選ぶのがよい。

塩基性アルカリ塩または金属水酸化物を含むアルカリ性物質は重炭酸、炭酸、水酸化、ホウ化、リン酸アルカリ金属およびこれらの混合物のグループから選ぶ。

吸収剤混合物と酸性ガスとの接触は任意の接触塔内で行なう。この方法では酸性ガスを除去すべきガス状混合物はたとえばセラミツクリング、バブルキャップ板、フルイ板、またはバブル反応器を詰めた塔のような通常の制御装置を用いて吸収性溶液によく接触させる。本発明の好ましい実施例では吸収過程は希薄吸収溶液を塔の頂部から送りながら塔の底部に混合ガスを送つて行なう。十分に酸性ガスのない混合ガスが頂部から出る。吸

収過程中の吸収溶液の温度は約 $66-132^\circ\text{C}$ ($150-270^\circ\text{F}$)、さらに約 $66-121^\circ\text{C}$ ($150-250^\circ\text{F}$)が好ましい。圧力は大巾に変わるが、好ましい圧力は $5-2000\text{ psig}$ である。放散器内では圧力は約 $1-15\text{ psig}$ である。本方法は以下の詳細な説明によりもつとよく理解される。

第1図において酸性ガスを管路(1)から吸収塔(2)に入れ、管路(2)から入れた洗気水溶液と接触させる。洗気溶液は温度約 93°C (200°F)でアミンの濃度は $1-10$ 重量%、好ましくは $3-8$ 重量%である。吸収剤液が吸収塔を下るにつれて酸性ガス不純物は吸収される。

酸性ガス不純物を含んだ吸収剤溶液は吸収塔(2)からライン(3)に出て熱交換器(4)を経てライン(5)にはいる。ライン(5)から再生塔(6)にはいつて酸性ガスは溶液から放散されてライン(11)を通つて頂上に出る。再生塔内で行なわれた希薄(本質的に酸の

-15-

-16-

ない)溶液は塔(6)の底からライン(7)を通つて再沸器(8)にはいる。ライン(9)からはいつた水蒸気で沸かされる。酸性蒸気はライン(10)から再生塔(6)へ送られる。希薄溶液はライン(12)を通つて再沸器(8)から出、ポンプ(13)、ライン(14)を通つて熱交換器(4)にはいる。この溶液のいくらかは熱交換器(4)においてライン(18)からはいる冷却水でさらに冷却されて実質的に環状尿素だけが沈殿する温度になる。ここで用いる用語「沈殿物」は溶液の底に沈下するか頂部に浮遊するか無関係に溶液から分離した粒子を指す。この方法では溶液から除去された環状尿素は溶液より密度が低くて表面に浮遊する。約 30 重量%の K_2CO_3 を含む溶液は第2図に示すように好ましくは $82-49^\circ\text{C}$ ($180-120^\circ\text{F}$)、もつと好ましくは $71-54^\circ\text{C}$ ($160-130^\circ\text{F}$)、最も好ましくは $66-57^\circ\text{C}$ ($150-135^\circ\text{F}$)に冷却し、他のすべての成分は溶解したまま環状尿

素分解生成物を選択的に沈殿させる。同様に、第2図に示すように、 25 重量%の K_2CO_3 溶液は $27-60^\circ\text{C}$ ($80-140^\circ\text{F}$)、好ましくは $32-49^\circ\text{C}$ ($90-120^\circ\text{F}$)に冷却して環状尿素だけを選択的に沈殿させる。典型的な K_2CO_3 濃度に対する最大冷却効果は $49-27^\circ\text{C}$ ($120-80^\circ\text{F}$)で得られる。固形の環状尿素を含む溶液はライン(15)からフィルタエレメント(16)にはいる。環状尿素分解生成物はこのフィルタ上にたまり、希薄溶液から選択的に除去される。このフィルタ上に不溶性物質が最終的にたまつたとえは約 25 psi の圧力降下が生じると、第2のフィルタ(17)が割つてはいつて取り除いたフィルタの清槽の間連続して運転することができる。

希薄溶液はライン(18)を通つてフィルタ(16)から出て、熱交換器(4)で冷却されなかつたライン(20)中の他の希薄溶液と合わさる。これらの2つの流れは

-17-

-18-

一緒になつて吸収塔(2)の頂部にはいる。清浄化ガスはライン(20)を通過して吸収塔(2)から出る。約110℃(230°F)の熱湯がライン(20)からフィルタエレメント(21)にはいつてフィルタから環状尿素有洗い流してフィルタを再使用させる。

次に本発明のいくつかの実施例を述べる。

実施例 1

次の成分を有するガス処理溶液をつくつた：
3.0重量%の K_2CO_3 （1.0%は $KHCO_3$ として）、
6.0重量%のシクロヘキシル-1,3-プロパンジ
アミン、6.1重量%のピペコリン酸、56.2重量
%の水、および1.7重量%の環状尿素、すなわち
1-シクロヘキシル-ヘキサヒドロ-2-ピリミ
ジノン。9.3℃(200°F)における溶液は単一液相で
あつた。この溶液を66℃(150°F)に冷却して
公称100ミクロンの寸法の綿を巻いたエレメン
トであるフィルタエレメントに通した。環状尿素

- 19 -

らせる傾向は系をやや働かせなくする。したがつ
て、このテストはこの溶液を54℃(130°F)以
下に冷却すると望ましくない動作の問題が起こる
ことを示した。テストの間に通過された固体は再
び溶液の他の成分は何もない純粋な環状尿素であ
ることがわかつた。

実施例 3

実施例 1 のものと似ているが $KHCO_3$ として約
3.0%の K_2CO_3 がある他のガス処理溶液をつく
つた。この溶液を93℃(200°F)から66℃
(150°F)に冷却すると再び環状尿素が溶液から
選択的に沈殿した。この溶液をさらに38℃(100
°F)のやや下まで冷却すると、この方法はもはや
選択的ではなくて、環状尿素有沈殿以外に $KHCO_3$
も沈殿することがわかつた。このテストはさらに
環状尿素が選択的に沈殿する温度範囲を示す。温
度が約38℃(100°F)以下になるとこの方法は

- 21 -

特開昭55-97227(6)

の含量は1.7重量%から1.0重量%以下に減少し
た。通過速度は0.5 gpmで、フィルタの寸法は
7.6 cm (3インチ)の径の円筒で、高さ10.1 cm
(4インチ)、内径約1"であつた。フィルタケー
クを分析した結果は他の溶液成分の全然ない純粋
の環状尿素であつた。この実施例はこの方法で環
状尿素有選択的に除去することができることを示
す。すべての環状尿素有完全に除去する必要はな
く、恒常的に生産されているが濃度を公称的に低
いレベルに保つことができさえすればよい。

実施例 2

実施例 1 のガス処理溶液を54℃(130°F)に
冷やした。このときははるかに多くの環状尿素が溶
液から出て来た。しかし、これらの条件の下に本
方法を行なうと、沈殿物の詰まり傾向によつてや
や働かない状態になる。流れが連続的に通過され
ている次の系においてはこのようなラインを詰ま

- 20 -

もはや選択的ではない。このテストのフィルタケー
クはかなりの量の $KHCO_3$ を含むことがわかつ
た。

実施例 4

環状尿素有含量が1.4重量%以外は実施例 1 の
ものと同様の成分を持つ他のガス処理溶液をつく
つた。この溶液を64℃(148°F)に冷却して実
施例 1 のものと同様であるが100ミクロンでは
なくて5ミクロンのエレメントのフィルタを用い
て通過した。0.5 gpmの速度で進行させ、集めた
フィルタケーキを分析して純粋な環状尿素である
ことがわかつた。このテストではエレメントの両
側の圧力降下が約2.5 psi に達するまで進行させ
た。

実施例 5

実施例 4 の操作の完了後はフィルタエレメント
上の環状尿素ケーキのためフィルタの圧力降下は

- 22 -

25 psiであつた。このケーキを77°C(170°F)の水で洗浄して第2サイクルを行なつた。第2サイクルは第1サイクルの25%の期間だけ行なつた。これは77°C(170°F)の水での洗浄は有効な洗浄ではないことを示した。それでフィルタを110°C(230°F)の水で洗浄して他のサイクルを行つた。この場合のサイクルの長さは新しいフィルタを用いた最初のサイクルの長さと同じであつた。さらに3つの完全なサイクルを行なつたが、これらの場合環状尿素ケーキのたまりによる25 psiの圧力降下が発生した後フィルタケーキは110°C(230°F)の水で洗浄した。どの場合も除去された環状尿素の量は新しいフィルタで行なつたものと同じであつた。これらのテストは有効な洗浄法を示したが、水の温度の重要性が示された。

実施例 6

次の成分を持つ他のガス処理層液をつくつた：25重量%の K_2CO_3 （この20%は $KHCO_3$ として存在した）、6.3重量%のシクロヘキシル-1,3-ジプロパンジアミン、3重量%のピペコリン酸、0.8重量%の環状尿素、およびバランス水。溶液を約30°C(85°F)に冷却した。フィルタケーキを集め、分析して実質的に純粋な環状尿素であることがわかつた。

本発明の方法を特定の実施例を用いて説明したが、変形が可能であることを理解されたい。本発明の原理に従う本発明のどのような変形、使用、適応も本発明の範囲にはいる。

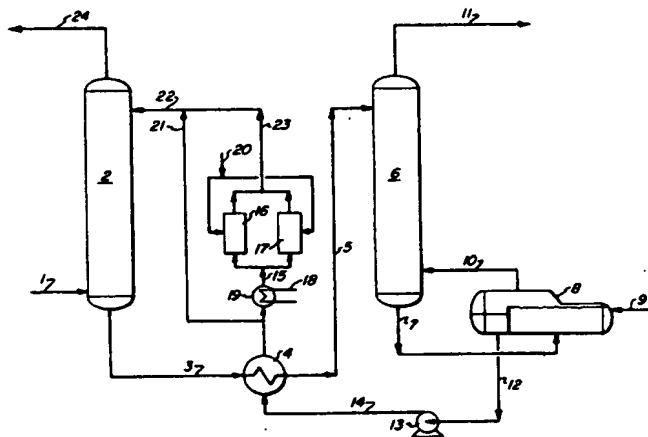
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例の流れ図、第2図は環状尿素が溶液中の K_2CO_3 の重量%と溶液の温度との関数として選択的に沈殿できる典型的な作用範囲の図である。

図面の浄書(内容に変更なし)

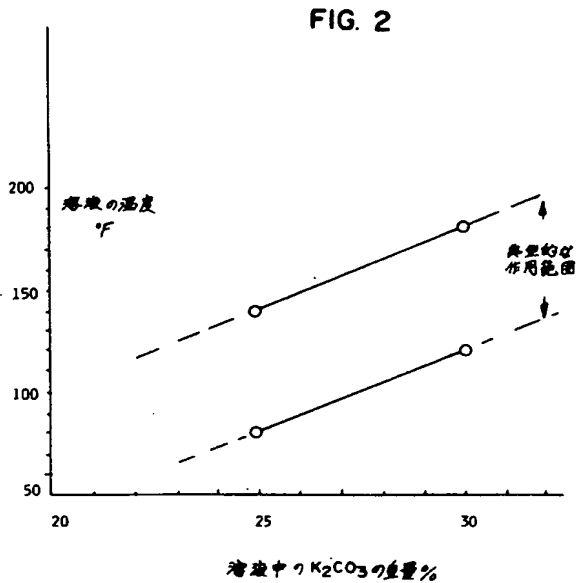
FIG. 1

- | | |
|-----------------|-------------|
| 2 ... 吸収塔 | 4 ... 熱交換器 |
| 6 ... 再生塔 | 8 ... 再沸器 |
| 16, 17 ... フィルタ | 19 ... 熱交換器 |



第1頁の続き

⑫発明者 ジヤガナサン・エヌ・イエンガ
アメリカ合衆国ニュー・ジャー
ジー州ロツカウエー・ウエスト
・メイン・ストリート443



特許出願代理人
弁理士 山崎行造

手続補正書(自発)

昭和55年3月21日 特許庁長官 補正 第1号

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第 167452 号

2. 発明の名称

障害アミンガス処理溶液から環状尿素を選択的に除去する方法

3. 補正をする者

事件との関係

出願人

名称(氏名)

エクソン・リサーチ・アンド
エンジニアリング・カンパニー

4. 代理人

住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号 相互第10ビルディング4階

氏 名

(7101) 弁理士 山崎行造

同 所

(8001) 弁理士 高石橋 昌

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正の対象

正式 図

7. 補正の内容

別紙のとおり